

METHOD FOR MANUFACTURING GaN CRYSTALLINE THIN FILM BY SOLID TARGET PULSE LASER VAPOR DEPOSITION METHOD, AND THIN FILM MANUFACTURED BY THE METHOD

Patent number: JP2003328113
Publication date: 2003-11-19
Inventor: MUTO HACHIZO; KUSUMORI TAKESHI; O EIHEI
Applicant: NAT INST OF ADV IND & TECHNOL
Classification:
- International: **C23C14/06; C23C14/28; H01L21/205; C23C14/06; C23C14/28; H01L21/02; (IPC1-7): C23C14/06; C23C14/28; H01L21/205**
- european:
Application number: JP20020131111 20020507
Priority number(s): JP20020131111 20020507

Report a data error here

Abstract of JP2003328113

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a GaN-based single-crystal thin film, a GaN-based uniaxially oriented thin film and laminated films thereof and also to provide the thin films manufactured by the method.

SOLUTION: In the method for manufacturing the single-crystal thin film, the uniaxially oriented thin film and the multilayer thin films thereof, a heteroepitaxial buffer layer of ZnO is deposited by the use of a ZnO target by a solid target pulse laser vapor deposition method and then, by the use of a solid target of GaN or a mixture of GaN and another metal nitride or substances prepared by adding another element or another compound to them and turning them into semiconductors, thin films of these materials are deposited onto the ZnO buffer layer. The single-crystal thin film, the uniaxially oriented thin film and the multilayer laminated thin films thereof, which are composed of those GaN-containing materials and deposited onto the surface of a substrate by the method, can also be provided.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-328113

(P 2 0 0 3 - 3 2 8 1 1 3 A)

(43) 公開日 平成15年11月19日 (2003. 11. 19)

(51) Int. Cl.

識別記号

F I

テマコード (参考)

C23C 14/06

C23C 14/06

P 4K029

14/28

14/28

5F045

H01L 21/205

H01L 21/205

審査請求 有 請求項の数12 O L (全12頁)

(21) 出願番号 特願2002-131111 (P 2002-131111)

(71) 出願人 301021533

(22) 出願日 平成14年5月7日 (2002. 5. 7)

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関1-3-1

特許法第30条第1項適用申請有り 2001年11月8日 発行の「Abstracts of 2nd International Symposium on Transparent Oxide Thin Films Electronics and Optics」に発表

(72) 発明者 武藤 八三

愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ケ洞2266番地の98 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内

(72) 発明者 楠森 毅

愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ケ洞2266番地の98 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体ターゲットパルスレーザ蒸着法によるGaN結晶性薄膜の作製方法及び同法で作製した薄膜

(57) 【要約】

【課題】 GaN系単結晶性薄膜及び一軸配向性薄膜及び同積層薄膜の作製方法及び同法で作製した薄膜を提供する。

【解決手段】 固体ターゲットパルスレーザ蒸着法により、ZnOターゲットによりZnOのヘテロエピタキシャル緩衝層を作製し、GaNないしGaNと他の金属窒化物との混合物、ないしはそれらに他の元素又は他の化合物を添加し半導体化させた物質の固体のターゲットを用いて、ZnO緩衝層の上にそれらの物質の薄膜を作製することを特徴とする単結晶性薄膜、一軸配向性薄膜、及び同多層積層薄膜の作製方法、同法により基板面上に作製したGaNを含むそれら物質の単結晶性薄膜、一軸配向性薄膜、及び同多層積層薄膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 パルスレーザ蒸着成膜法により、基板上にZnOないし半導体化ZnO薄膜を作製し、それを緩衝層として、その上にGa_{0.5}N_{0.5}又はGa_{0.4}N_{0.6}を含む薄膜を作製することを特徴とする、Ga_{0.5}N_{0.5}結晶性薄膜の作製方法。

【請求項2】 上記Ga_{0.5}N_{0.5}結晶性薄膜が、単結晶性薄膜（ヘテロエピタキシャル薄膜）、一軸配向性薄膜、単結晶性多層積層薄膜、又は、一軸配向性多層積層薄膜、である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 窒素雰囲気下ないし窒素プラズマ下において、Ga_{0.5}N_{0.5}又はGa_{0.4}N_{0.6}を含む薄膜を作製する、請求項1に記載の方法。

【請求項4】 基板として、窒化ガリウム（Ga_{0.5}N_{0.5}）及び酸化亜鉛（ZnO）以外の単結晶基板、非晶質（ガラス）基板、サファイア単結晶基板、又は、六方晶系であるGa_{0.5}N_{0.5}及びZnOと同一のC₆、対称性を有する立方晶系物質の単結晶基板、を使用する、請求項1に記載の方法。

【請求項5】 基板の上にZnOないしZnOに他の元素又は化合物を添加して半導体化させたZnOの単結晶性薄膜（ヘテロエピタキシャル薄膜）を作製し、それを緩衝層として、その上にGa_{0.5}N_{0.5}ないしGa_{0.4}N_{0.6}と他の金属窒化物との混合物、ないしGa_{0.5}N_{0.5}又は同混合物に他の元素又は化合物を添加して半導体化させたGa_{0.5}N_{0.5}を含む物質の単結晶性薄膜（ヘテロエピタキシャル薄膜）を作製することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項6】 基板の上にZnOないし半導体化させたZnOの一軸配向性薄膜を作製し、それを緩衝層として、その上にGa_{0.5}N_{0.5}ないしGa_{0.4}N_{0.6}と他の金属窒化物との混合物、ないし半導体化させたGa_{0.5}N_{0.5}ないし同混合物の一軸配向性薄膜を作製することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項7】 基板の上に作製したZnOないし半導体化させたZnOの単結晶性薄膜を緩衝層として、その上にGa_{0.5}N_{0.5}ないしGa_{0.4}N_{0.6}と他の金属窒化物との混合物、ないしGa_{0.5}N_{0.5}又は同混合物に他の元素又は化合物を添加して半導体化させたGa_{0.5}N_{0.5}を含む物質の薄膜を順次に積層することにより、Ga_{0.5}N_{0.5}を含む物質の単結晶性多層積層薄膜を作製することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項8】 基板の上に作製したZnOないし半導体化させたZnOの一軸配向性薄膜を緩衝層として、その上にGa_{0.5}N_{0.5}ないしGa_{0.4}N_{0.6}と他の金属窒化物との混合物、ないし半導体化させたGa_{0.5}N_{0.5}ないし同混合物の一軸配向性薄膜を順次に積層することにより、Ga_{0.5}N_{0.5}を含む物質の一軸配向性多層積層薄膜を作製することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項9】 請求項1から4及び5のいずれかに記載の方法により作製されるGa_{0.5}N_{0.5}結晶性薄膜であって、基

板の上にZnOないし半導体化させたZnOの単結晶性薄膜（ヘテロエピタキシャル薄膜）を作製し、それを緩衝層として、その上にGa_{0.5}N_{0.5}ないしGa_{0.4}N_{0.6}と他の金属窒化物との混合物、ないし半導体化させたGa_{0.5}N_{0.5}ないし同混合物の単結晶性薄膜（ヘテロエピタキシャル薄膜）を作製したことを特徴とするGa_{0.5}N_{0.5}単結晶性薄膜。

【請求項10】 請求項1から4及び6のいずれかに記載の方法により作製されるGa_{0.5}N_{0.5}結晶性薄膜であって、基板の上にZnOないし半導体化させたZnOの一軸配向性薄膜を作製し、それを緩衝層として、その上にGa_{0.5}N_{0.5}ないしGa_{0.4}N_{0.6}と他の金属窒化物との混合物、ないし半導体化させたGa_{0.5}N_{0.5}ないし同混合物の一軸配向性薄膜を作製したことを特徴とするGa_{0.5}N_{0.5}一軸配向性薄膜。

【請求項11】 請求項1から4及び7のいずれかに記載の方法により作製されるGa_{0.5}N_{0.5}結晶性薄膜であって、基板の上に作製したZnOないし半導体化させたZnOの単結晶性薄膜を緩衝層として、その上にGa_{0.5}N_{0.5}ないしGa_{0.4}N_{0.6}と他の金属窒化物との混合物、ないしGa_{0.5}N_{0.5}又は同混合物に他の元素又は化合物を添加して半導体化させたGa_{0.5}N_{0.5}を含む物質の薄膜を順次に積層することにより作製したことを特徴とするGa_{0.5}N_{0.5}を含む物質の単結晶性多層積層薄膜。

【請求項12】 請求項1から4及び8のいずれかに記載の方法により作製されるGa_{0.5}N_{0.5}結晶性薄膜であって、基板の上に作製したZnOないし半導体化させたZnOの一軸配向性薄膜を緩衝層として、その上にGa_{0.5}N_{0.5}ないしGa_{0.4}N_{0.6}と他の金属窒化物との混合物、ないし半導体化させたGa_{0.5}N_{0.5}ないし同混合物の一軸配向性薄膜を順次に積層することにより作製したことを特徴とするGa_{0.5}N_{0.5}を含む物質の一軸配向性多層積層薄膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、Ga_{0.5}N_{0.5}のヘテロエピタキシャル薄膜及び同エピタキシャル多層積層薄膜ないし一軸配向性薄膜及び同多層積層薄膜の作製方法と、それらの方法により得られる同薄膜及び同多層積層薄膜に関するものであり、更に詳しくは、特に、ワイドバンドギャップ半導体とオプトエレクトロニクスの基礎となるGa_{0.5}N_{0.5}ないしGa_{0.4}N_{0.6}と他の金属窒化物との混合物、ないしそれらに他の元素又は化合物を微量添加して半導体化させた物質のヘテロエピタキシャル薄膜又は一軸配向性薄膜、及び同多層積層薄膜、並びにそれらを得るための固体ターゲットパルスレーザ蒸着成膜方法、に関するものである。

【0002】

【従来の技術】Ga_{0.5}N_{0.5}は、オプトエレクトロニクス分野での重要な半導体であり、素子化には高品質な単結晶性薄膜や一軸配向性薄膜の作製方法が必要である。従来、青色及び紫外線域の発光ダイオードの研究及び産業分野では、CVD、MO-CVD法等により、主にサファイ

ア (Al, O) 単結晶基板を用いて、その上に GaN 及び金属窒化物等の半導体薄膜の積層化を行い、素子化がなされている。これは、サファイアと GaN との結晶格子の整合性は良くないが (不整合性: 約 29%)、それに代わる安価で整合性の良好な単結晶基板が無いためである。その不整合性に打ち勝ち高品質な GaN 単結晶性薄膜を作製するために、GaN と同じ結晶構造 (六方晶系) を持ち、結晶が成長し易い窒化アルミニウム (AlN) 又は AlN と GaN の混合物の単結晶薄膜を、まず、サファイア上に作製し、それを緩衝層として、その

上に GaN のヘテロエピタキシャル薄膜を作製する方法がとられている (S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: Appl. Phys. Lett., vol. 64 (1994) 1687-1689; S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada and T. Mukai: J. Appl. Phys., vol. 34 (1995) 1332-1335.)。

【0003】更に、コスト面等から簡易なプロセスを目指して、直接、基板上に GaN 薄膜を作製するための種々の研究が行われている。ガスソース MBE 法により、高品質の GaN 単結晶性薄膜をサファイア上に直接作製できるという報告があるが、成膜速度が遅い (A. Kikuchi, H. Hoshi and K. Kishino: Jpn. J. Appl. Phys., vol. 34 (1995) 1153-1158.)。また、固体ターゲットパルスレーザ蒸着法によりサファイア上に直接 GaN 単結晶性薄膜を作製する技術も研究されている。ドット (点線) 状の反射高速電子線回折 (RHEED) パターンを与える薄膜は報告されているが、きれいなストリーク線の RHEED パターンが観測されるような良質の GaN の成膜は、真空中でもアンモニア中においてもできていない (D. Feiler, R. S. Williams, A. A. Talin, H. Yoon and M. S. Goorsky: J. Cryst. Growth, vol. 171 (1997) 12-20; R. D. Vispute, V. Talyansky, R. P. Sharma, C. Choopun, M. Downes, T. Venkatesan, K. A. Jones, A. A. Iliadis, M. Asif Khan and Y. W. Yang: Appl. Phys. Lett., vol. 71, (1997) 102-104; A. Yoshida, K. Ouyang, B. S. Chang and A. Wakahara: Thin Solid Films, vol. 343-344 (1999) 127-129.)。

【0004】更に、液体 GaN ターゲットとアンモニアガスを使う液体パルスレーザ蒸着法 (LTPLD 法) を用いて、ZnO 緩衝化サファイア基板上への GaN 薄膜の作製も研究されている (R. F. Ziao, H. B.

Liao, N. Cue, X. W. Sun, H. S. Kwok: J. Appl. Phys. Vol. 84 (1998) 5776-5779.)。これにより、X 線回折から見て配向性の高い GaN のエピタキシャル薄膜の生成が報告されている。しかし、同方法では、酸素圧下での PLD 法による ZnO 成膜と、アンモニア圧下での液体 Ga を用いた LTPLD による GaN 成膜の 2 過程を含むので、2 つの別個の真空チャンバーが必要となる。また、液体 Ga の温度制御と毒性及び腐食性のあるアンモニアの制御等の複雑な工程も必要である。

【0005】青色及び紫外線等の短波長域の発光ダイオードの量子発光効率の更なる向上のため、更に、同波長域の GaN 系レーザの開発のためには、GaN のより高品質な単結晶性薄膜と積層薄膜及びその作製技術が必要とされている。特に、これらの発光ダイオードやレーザは、種々の金属又は元素等を添加した n 型や p 型の GaN 半導体及び GaN と他の金属窒化物の多層積層薄膜で構築されるので、高品質薄膜であると同時に、できる限り安価で、安全、かつ簡便な行程での積層薄膜の作製方法が望まれている。更に、より安価な短波長域や白色発光ダイオードの開発のためには、GaN 及び金属窒化物の一軸配向性薄膜と同薄膜及びその作製法が必要となる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】このような状況の中で、本発明者らは、前記の従来方法、即ち、サファイア上への AlN 等の金属窒化物の緩衝層を利用した GaN 薄膜の CVD 等による作製方法や、液体 Ga ターゲットと毒性のアンモニアガスを用いた LTPLD 法を使つての ZnO 緩衝化サファイア上への GaN のエピタキシャル薄膜の作製法等とは異なり、PLD 法によりサファイアないしそれ以外の基板の上にも高品質な GaN のエピタキシャル薄膜及び一軸配向性薄膜を作製する方法を開発することを目的として、創意工夫と研究を積み重ねた結果、固体の GaN 自身をターゲットに用いた固体ターゲットパルスレーザ蒸着法 (STPLD 法) を用いる方法により、サファイアないし立方晶系物質の (111) 面又はガラス基板面上の ZnO 緩衝層上に GaN を成膜することにより所期の目的を達成し得ることを見だし、本発明を完成するに至った。本発明の目的は、前記従来の問題点を解決し、高品質な GaN エピタキシャル薄膜ないし一軸配向性薄膜及び同多層積層薄膜を得る方法と、これらの方法により得られる GaN エピタキシャル薄膜ないし一軸配向性薄膜及びそれらの多層積層薄膜を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明は、以下の方法からなる。

(1) パルスレーザ蒸着成膜法により、基板上に ZnO ないし半導体化 ZnO 薄膜を作製し、それを緩衝層とし

て、その上にGa₂N₃又はGa₂N₃を含む薄膜を作製することを特徴とする、Ga₂N₃結晶性薄膜の作製方法。

(2) 上記Ga₂N₃結晶性薄膜が、単結晶性薄膜(ヘテロエピタキシャル薄膜)、一軸配向性薄膜、単結晶性多層積層薄膜、又は、一軸配向性多層積層薄膜、である、前記(1)に記載の方法。

(3) 窒素雰囲気下ないし窒素プラズマ下において、Ga₂N₃又はGa₂N₃を含む薄膜を作製する、前記(1)に記載の方法。

(4) 基板として、窒化ガリウム(GaN)及び酸化亜鉛(ZnO)以外の単結晶基板、非晶質(ガラス)基板、サファイア単結晶基板、又は、六方晶系であるGa₂N₃及びZnOと同一のC₆対称性を有する立方晶系物質の単結晶基板、を使用する、前記(1)に記載の方法。

(5) 基板の上にZnOないしZnOに他の元素又は化合物を添加して半導体化させたZnOの単結晶性薄膜

(ヘテロエピタキシャル薄膜)を作製し、それを緩衝層として、その上にGa₂N₃ないしGa₂N₃と他の金属窒化物との混合物、ないしGa₂N₃又は同混合物に他の元素又は化合物を添加して半導体化させたGa₂N₃を含む物質の単結晶性薄膜(ヘテロエピタキシャル薄膜)を作製することを特徴とする、前記(1)に記載の方法。

(6) 基板の上にZnOないし半導体化させたZnOの一軸配向性薄膜を作製し、それを緩衝層として、その上にGa₂N₃ないしGa₂N₃と他の金属窒化物との混合物、ないし半導体化させたGa₂N₃ないし同混合物の一軸配向性薄膜を作製することを特徴とする、前記(1)に記載の方法。

(7) 基板の上に作製したZnOないし半導体化させたZnOの単結晶性薄膜を緩衝層として、その上にGa₂N₃ないしGa₂N₃と他の金属窒化物との混合物、ないしGa₂N₃又は同混合物に他の元素又は化合物を添加して半導体化させたGa₂N₃を含む物質の薄膜を順次に積層することにより、Ga₂N₃を含む物質の単結晶性多層積層薄膜を作製することを特徴とする、前記(1)に記載の方法。

(8) 基板の上に作製したZnOないし半導体化させたZnOの一軸配向性薄膜を緩衝層として、その上にGa₂N₃ないしGa₂N₃と他の金属窒化物との混合物、ないし半導体化させたGa₂N₃ないし同混合物の一軸配向性薄膜を順次に積層することにより、Ga₂N₃を含む物質の一軸配向性多層積層薄膜を作製することを特徴とする、前記

(1)に記載の方法。

(9) 前記(1)から(4)及び(5)のいずれかに記載の方法により作製されるGa₂N₃結晶性薄膜であって、基板の上にZnOないし半導体化させたZnOの単結晶性薄膜(ヘテロエピタキシャル薄膜)を作製し、それを緩衝層として、その上にGa₂N₃ないしGa₂N₃と他の金属窒化物との混合物、ないし半導体化させたGa₂N₃ないし同混合物の単結晶性薄膜(ヘテロエピタキシャル薄膜)を作製したことを特徴とするGa₂N₃単結晶性薄膜。

(10) 前記(1)から(4)及び(6)のいずれかに記載の方法により作製されるGa₂N₃結晶性薄膜であって、基板の上にZnOないし半導体化させたZnOの一軸配向性薄膜を作製し、それを緩衝層として、その上にGa₂N₃ないしGa₂N₃と他の金属窒化物との混合物、ないし半導体化させたGa₂N₃ないし同混合物の一軸配向性薄膜を作製したことを特徴とするGa₂N₃一軸配向性薄膜。

(11) 前記(1)から(4)及び(7)のいずれかに記載の方法により作製されるGa₂N₃結晶性薄膜であって、基板の上に作製したZnOないし半導体化させたZnOの単結晶性薄膜を緩衝層として、その上にGa₂N₃ないしGa₂N₃と他の金属窒化物との混合物、ないしGa₂N₃又は同混合物に他の元素又は化合物を添加して半導体化させたGa₂N₃を含む物質の薄膜を順次に積層することにより作製したことを特徴とするGa₂N₃を含む物質の単結晶性多層積層薄膜。

(12) 前記(1)から(4)及び(8)のいずれかに記載の方法により作製されるGa₂N₃結晶性薄膜であって、基板の上に作製したZnOないし半導体化させたZnOの一軸配向性薄膜を緩衝層として、その上にGa₂N₃ないしGa₂N₃と他の金属窒化物との混合物、ないし半導体化させたGa₂N₃ないし同混合物の一軸配向性薄膜を順次に積層することにより作製したことを特徴とするGa₂N₃を含む物質の一軸配向性多層積層薄膜。

【0008】

【発明の実施の形態】次に、本発明について更に詳細に説明する。本発明は、固体ターゲットを用いるパルスレーザ蒸着成膜手段(STPLD法)により、Ga₂N₃又はGa₂N₃を含む物質のエピタキシャル薄膜又は一軸配向性薄膜、及びそれらの多層積層薄膜を作製する方法であって、サファイアのc面ないしa面ないしはC₆対称性を持つ単結晶ないし立方晶系物質の単結晶基板(111)面又はガラス基板面を用いて、ZnO緩衝層を成膜し、次いで、Ga₂N₃ないしGa₂N₃を含む物質をエピタキシャル又は一軸配向させて成膜させる方法、である。また、本発明は、前記のSTPLD法によりサファイア単結晶ないし立方晶系単結晶基板の(111)面又はガラス基板面にGa₂N₃結晶性薄膜を作製する方法により作製される、Ga₂N₃ないしGa₂N₃を含む物質のエピタキシャル薄膜又は一軸配向性薄膜ないしそれらの多層積層薄膜、である。

【0009】本発明においては、パルスレーザを固体のターゲット物質に照射して瞬間・パルスのイオンやクラスター等の微粒子に分解・剥離(アブレーション)させ、それを温度制御した基板に当てて堆積させ、その基板上に目的の物質の薄膜を作製する方法(固体ターゲットパルスレーザ蒸着法:STPLD法)により、サファイアないしC₆対称性を持つ単結晶基板又はガラス基板を用いて、ZnO緩衝層の上にGa₂N₃ないしGa₂N₃を含む物質の結晶性薄膜ないし多層積層薄膜を作製する。ま

ず、エピタキシャル薄膜について説明し、次いで、一軸配向性薄膜について説明する。

【0010】エピタキシャル薄膜については、以下のように、基板とZnO及びGa₂Nの結晶面の対称性や格子の整合を行い、ZnO及びGa₂NないしGa₂Nを含む物質の固体ターゲットを、それぞれ、必要なガス雰囲気で順次成膜することにより達成される。これを図1を用いて説明する。ZnOとGa₂Nは、共に六方晶系に属し、それぞれ、格子長が $a=3.24$ 、 $c=5.20$ Åと $a=3.186$ 、 $c=5.178$ Åを有するので、結晶格子の整合性が極めて高い(a 及び c 軸の不整合性: 1.7%及び0.4%)。一方、サファイアは、菱面体だが、近似的に六方晶系と見なすことができる。しかし、 $a=4.763$ 、 $c=13.003$ Åの値を有し、格子長の不整合性が大きい。即ち、サファイアは、 c 面(ab 面、即ち(0001)面)内でGa₂Nとヘテロエピタキシャル薄膜接合させる場合、Ga₂Nとの不整合の割合は49%あり、 ab 面内で30度回転したとしても29% ($2/(3)^{1/2} \times 4.763/3.186=1.29$) がある。更に、サファイアとGa₂Nとの接合の親和性は良好でないため、サファイア上にGa₂Nの良質なエピタキシャル薄膜は作製できない。しかし、ZnOは、ガラス基板を含めて種々の基板上に c 軸配向して結晶成長し易い性質を有し、特に、サファイアの c 面や立方晶系の(111)面のような C_3 対称性を有する単結晶基板を用いると、良質な単結晶性薄膜を作製できる。

【0011】また、サファイアの a 面、即ち、(11-20)面は、 C_6 対称性を持たず、ユニット長が $x=4.124$ と $y=13.003$ ($=c$) Åの長方形を有するが、ZnOの ab 面内格子を長方形として見た場合の単位格子長は、 $x=a \times (3)^{1/2}/2=2.806$ 、 $y=3.24$ ($=a$) Åであり、それぞれ、これらの1.47倍(約1.5=3/2倍)と4.013倍(約4倍)となり整合する。ZnOが結晶成長し易いこともあって、その上に良質のZnOのエピタキシャル薄膜を作製できる。かくして、STPLD法により、サファイア c 面ないし a 面上に良質のZnO(0001)配向エピタキシャル薄膜を作製し、続いて、それを緩衝層にして、Ga₂Nのヘテロエピタキシャル薄膜を作製すれば、Ga₂Nの単結晶性薄膜や多層積層薄膜が作製可能となる。

【0012】本発明における単結晶性薄膜作製では、基板として、サファイアの a と c 面の他、 C_3 対称性を持てばよいので、六方晶系に属する高温型炭化珪素(α -SiC; $a=3.076$ Å; 不整合性=3.4%)ないし、立方晶系物質の(111)面単結晶基板を用いることができる。立方晶系物質としては、低温型炭化珪素(β -SiC; $a=4.3589$ Å)、酸化マグネシウム(MgO; 4.203 Å)、SrTiO₃ (3.905 Å)、LSAT (3.869 Å)、NdGaO₃

(3.863 Å)、LaAlO₃ (3.821 Å)、シリコン(5.42 Å)等がある。これらの(111)面とGa₂N又はZnOの格子長 a の2倍との不整合性は、それぞれ、3.3、6.7、13.3、14.1、14.2、15.2、20.3%であり、サファイアより整合性が高いので、コストと作製するGa₂Nの品質に応じて使い分ければよく、それら基板の種類に依らない。

【0013】また、Ga₂N素子に係わる材料物質は、Ga₂N自身の外、Ga₂Nと他の金属窒化物の混合物であり、STPLDに必要な固体ターゲットが作製可能であるなら、いずれでもよく、それらの種類に依らない。即ち、対象となる膜物質は、いずれの化合物又は元素を含んでいても、Ga₂Nと同じ六方晶系の結晶構造さえ保持すればよいので、Ga₂Nの他にも、Ga₂NとAlNないしBNないしInNとの混合物が例示されるが、これらに限らず、六方晶系物質となるいずれの金属窒化物又はそれらを主体とした混合物でも用いることができる。また、Ga₂Nないし金属窒化物の混合物に、2価、又は4価又は5価の金属元素、例えば、亜鉛(Zn)、マグネシウム(Mg)、ゲルマニウム(Ge)、ジルコニウム(Zr)、スズ(Sn)や、チタン(Ti)、マンガ(Mn)、モリブデン(Mo)、銅(Cu)等の遷移金属等の微量添加して、 p 型ないし n 型に半導体化させた物質の固体ターゲットを用いることができる。

【0014】次に、本発明における一軸配向性Ga₂N薄膜の作製では、ZnOの一軸配向性緩衝薄膜が作製できればよいので、ガラス等の非結晶質基板を用いることができる。しかし、Ga₂Nの成膜には高い基板温度を要するので、融点の高いバイレックス(登録商標)系ないしホウ酸系ないし熔融石英系のガラス基板等を用いる。

【0015】以下に、本発明によるSTPLD法とZnO緩衝層を利用したGa₂Nの(0001)配向エピタキシャル薄膜又は一軸配向性薄膜の作製に関する実施の態様を図面により詳細に説明する。図1に、単結晶基板上にGa₂NないしGa₂Nと金属窒化物の混合物等の単結晶薄膜又は一軸配向性薄膜ないし多層積層薄膜を作製するための固体ターゲットパルスレーザ蒸着(STPLD)成膜の一方法を示す概略図を示す。ZnOの固体ターゲットと、Ga₂N及びGa₂Nと他の金属窒化物の混合物、又は半導体化Ga₂N等を含む複数のGa₂Nの固体ターゲットを、図1の真空容器中のターゲットホルダーにセットしておき、サファイアないし C_3 対称性を有する基板又はガラス基板をヒータ付き基板ホルダーにセットしておけば、同基板上にZnO緩衝層を作製し、次いで、Ga₂NないしGa₂Nと金属窒化物等との混合物の単結晶性薄膜又は一軸配向性薄膜、ないしは各々の薄膜の多層積層薄膜を作製することができる。

【0016】本発明では、STPLD法を用いて、サファイア(0001)単結晶基板又は熔融石英製ガラス基

板上に(0001)配向のZnOエピタキシャル又は一軸配向性の緩衝薄膜を作製し、その上にGaNの同配向エピタキシャル薄膜又は一軸配向性薄膜の作製を行う。即ち、本発明では、図1のように、膜を作ろうとする物質の固体ターゲットを真空容器中にセットしておき、必要なガス雰囲気下で外部から光学窓を通してパルスレーザー光をそれに集光照射して固体ターゲット物質を爆発的に分解、剥離(アブレーション)させて、それを対向する位置にある電気ヒータ等により一定温度に制御された基板ホルダー上の基板面に衝突させて、その物質の薄膜

【0017】本発明では、好適には、レーザー光として、Nd:YAGパルスレーザーの第4高調波(波長266nm)が使用されるが、レーザー光は、ZnO及びGaN等の固体ターゲット物質をアブレーションできればよいので、レーザーの種類及び波長は問わない。PLD成膜法により酸素圧下でZnO緩衝層薄膜を作製し、次いで、その上に窒素圧下でGaN薄膜を積層するための最適化実験を行うことにより、高品質のGaNヘテロエピタキシャル薄膜又は一軸配向性薄膜を作製することができる。

【0018】

【作用】本発明では、まず、ZnOの高品質なエピタキシャル薄膜又は一軸配向性薄膜が作製できればよいので、基板として、サファイアのcないしa面、ないしはC6対称性を有するLaSTやMgO等の立方晶系物質の(111)面又は石英ガラス基板を基板ホルダーにセットしておけば、その上にZnO緩衝膜を作製し、次いで、GaNヘテロエピタキシャル薄膜又は一軸配向性薄膜を作製することが可能となる。また、GaNと同じ六方晶系を有すればよいので、GaNとAlN等の金属窒化物ないしそれらの混合物、ないしは、更に、それらに微量の不純物を添加した物質の複数の固体ターゲットを図1の真空容器中のターゲットホルダーにセットしておき、ターゲット交換機構等でそれらのターゲットを順次にレーザー照射位置へ移動させて、STPLD成膜法により、上記の単結晶基板又はガラス基板上に順次に成膜して、電子素子等に係るそれらのエピタキシャル又は一軸配向性の多層積層薄膜を作製することが可能となる。

【0019】

【実施例】次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

実施例1

実施例として、まず、サファイア(0001)単結晶基板上に作製したGaNヘテロエピタキシャル薄膜について説明する。雰囲気ガス圧と基板温度は、ZnO緩衝薄膜に関しては、酸素圧0.1Torr、温度700-800℃、ZnO上でのGaN薄膜については、窒素圧0.1Torr、基板温度800℃であった。これは、固体ターゲット上へのレーザーの照射エネルギー密度0.

8mJ/cm²/パルス、レーザーのパルス周波数:5Hzにおいて最適化された値であるが、最適値は、照射エネルギー密度やパルス周波数等によりある程度幅がある。GaN薄膜では、単なる窒素雰囲気ではなく、窒素プラズマ雰囲気、例えば、700-800V、60HzのRFプラズマを併用すると成膜速度が約5倍早くなった。これは、GaNがレーザーで分解し、Gaとなっても窒素ラジカルとの反応により再結合し、GaNに戻るためであり、高周波プラズマ、DCプラズマないし窒素ラジカル銃等、プラズマの発生の仕方には依らない。

【0020】本発明は、当該実施例と条件によって何ら制限されるものではないが、成膜の最適化の過程も併せて説明する。図2に、サファイア基板(0001)面上に作製したZnO結晶薄膜について、 ω 掃引により測定したZnOの(0002)X線回折線の半値幅(FWHM)の(a)酸素圧(Ambient Pressure)と、(b)基板温度(Temperature)依存性を示す。即ち、図2の(a)と(b)は、サファイア(0001)基板上に作製したZnO結晶性薄膜について、 ω 掃引により測定したZnOの(0002)X線回折(XRD)線の半値幅(FWHM)の値を、薄膜作製時の(a)酸素圧(Ambient Pressure)と、(b)基板温度(Temperature)の関数として図示したものである。半値幅が小さい程、膜の結晶性が良好であることを示す。図2の(a)のように、酸素圧が高い程半値幅は小さくなったが、1Torrではレーザーブルームが小さくなり、その結果、薄膜の均一度が低下した。そこで、酸素圧は0.1Torrに決定した。また、図2の(b)のように、基板温度は高い程半値幅は減少するが、緩衝層の作製は、あまり高温でない方がよいので、700-800℃に設定した。

【0021】次に、図3の(a)-(c)に、800℃でサファイア(0001)面上に作製した(a)ZnOの単層膜、(b)GaN単層膜、及び(c)ZnO/GaN2層積層膜について、 $\theta-2\theta$ 掃引により測定したXRDパターンの比較を示す。角度領域は $2\theta=33.8-35.2^\circ$ の範囲である。多結晶性薄膜が生成している場合は、この領域に種々のピークが検出されるが、それらが観測されないことから、いずれも(0001)配向(c軸配向)を有する薄膜が生成していることが分かる。また、図3の(d)、(e)、及び(f)に、ZnOの単層膜のZnO(0002)XRD線、GaN単層膜のGaN(0002)XRD線、及びZnO/GaN2層積層膜のZnOとGaNの(0002)回折線が重なっているXRD線のロッキングカーブをそれぞれ示す。ZnO単層膜は、 $\theta-2\theta$ 掃引によるXRD線とロッキングカーブ共に線幅は狭く、良質の結晶性薄膜が作製されていることが分かる。しかし、GaN単層膜は、図3の(b)、(e)に示すように、回折線の強度はZnO単層膜の50分の1程度であり極めて弱く、

また、線幅も広い。条件の最適化を図っても、サファイア上に直接GaN薄膜を作製した場合は、このように極めて薄く配向性も低い膜しか生成しなかった。他方、最適条件下で作製したZnO緩衝層の上にGaNを積層した膜、即ち、ZnO/GaN2層積層膜では、(c) $\theta-2\theta$ 掃引XRD線、及び(f) ロッキングカーブ共に緩衝層のZnOと同程度の強度を持ち、線幅も狭いことから、良質なGaN単結晶薄膜が作製されていることが分かる。

【0022】また、図4の(a)と(b)及び4(c)と(d)に、それぞれ、サファイア基板(0001)面上に作製したZnO単層膜及びZnO/GaN2層膜について測定した反射型高速電子線回折(RHEED)像を示す。両膜について、全て、1) ストリーク状(線状) RHEED像が観測されていることは、両者共に単結晶性の薄膜であり、かつ膜表面がナノメータ次元の平滑度を有する高品質な薄膜であることを示している。また、2) (a)と(c)は膜面で 30° だけ異なる方向において観測されている、3) 両者のストリーク線の間隔の比が $(3)^{-1/2}$ であることは、ZnOが膜面でC_{6v}対称性を持っている。即ち、六方晶のab面内配向した単結晶性薄膜が生成していることを明確に示している。ZnO緩衝層上に作製したGaN薄膜でもZnOとほとんど同一のRHEED像(c)、(d)が得られることは、GaNもab面内配向した単結晶性薄膜が生成していることを示している。

【0023】更に、また、走査型電子顕微鏡観察により、ZnO緩衝層上に作製したGaN薄膜は表面粒子も少なく平滑度も高いことが分かった。図5の(a) - (d)は、STPLD法によりサファイア(0001)面上に直接成膜したGaNの薄膜のSEM像を示す。成膜温度は、それぞれ、(a) 400、(b) 500、(c) 600、(d) 800℃である。成膜温度を増加させていくと、不純物表面粒子は次第に減少するが、800℃でもまだ微細な粒子が残り、かつ表面が不均一である。これは、前述のXRDの結果、サファイア上に直接成膜したGaN膜は結晶性が低いこと、と一致する。他方、最適化されたZnO緩衝層は、図5の(e)に示すように、表面粒子はほとんど無い。その上に最適化条件下で積層したGaN薄膜の表面も、図5の(f)のように、不純物粒子は少なく、均一度が高いことが分かる。

【0024】実施例2

次に、他の実施例として、熔融石英製ガラス基板上に作製した一軸配向性GaN薄膜について説明する。PLD成膜条件は、ほとんど上記実施例1のサファイア単結晶基板の単結晶製薄膜の成膜条件と同一である。図6の(a)に、石英製ガラス基板上に作製したZnO薄膜(膜厚200nm)について、 $\theta-2\theta$ 掃引により測定したX線回折パターンを示す。34.58°と72.9

2°にZnOの(0002)と(0004)X線回折線、即ち、(000n)回折線のみが観測されていることから、ZnOのc軸配向性薄膜が生成していることが分かる。図6の(b)に、同ZnO薄膜を緩衝層にしてその上にGaN積層し作製したZnO/GaN2層薄膜(共に膜厚は200nm)について、測定したX線回折パターンを示す。同様に(000n)X線回折線のみであるが強い強度で観測されている。これは、GaNがZnOと同じ配向(c軸配向)を持って膜成長しているが、ZnOとほとんど同一の格子長(a軸長)を有するために両者が重なって観察されるためである。

【0025】図7には、石英製ガラス基板上に作製した(a) ZnO薄膜と、その上にGaNを積層して作製した(b) ZnO/GaN2層薄膜の ω 掃引により測定した(0002)回折線のロッキングカーブを示す。2層膜の強度が強いのは、ZnOとGaNの回折線が重なっているためである。非晶質のガラス基板上であるために、線幅はサファイア単結晶上に作製した薄膜に比べると広い。しかし、2層膜の半値幅は、ZnOの半値幅よりわずかに広いだけであり、ロッキングカーブからも基板面垂直方向に配向したGaNのc軸配向性薄膜が作製されていることを示している。なお、ガラス基板上の薄膜は、基板面内では配向をしないので、サファイア単結晶基板のZnO/GaN薄膜のような膜面で角度依存性を示すRHEEDパターンは観測されない。

【0026】図8の(a)と(b)に、石英製ガラス基板上に作製した(a) ZnO薄膜と、その上にGaNを積層して作製した(b) ZnO/GaN2層薄膜の光吸収スペクトルを示す。共に380nmでの急峻な立ち下がり性を示すと共に、430nmより長波長域の透過度は80-90%以上有ることから、光学的にも良質な薄膜であることが分かる。

【0027】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、1) ZnOとGaNの固体ターゲットを用いるSTPLD成膜により、サファイアないし立方晶の(111)面等のC_{6v}対称性を有するGaN及びZnO以外の単結晶基板又はガラス基板を用い、まず、ZnOのヘテロエピタキシャル薄膜又は一軸配向性薄膜を作製し、それを緩衝層として、その上にGaNのヘテロエピタキシャル薄膜又は一軸配向性薄膜を作製することが可能となる、また、2) 本発明のGaNと他の金属窒化物との混合物の固体ターゲット、又はそれらに他の元素又は化合物の微量添加により半導体化させた物質の固体ターゲットを用いるSTPLD成膜法によれば、GaNを含むエピタキシャル薄膜又は一軸配向性薄膜及び同多層積層薄膜を提供できるので、これまでのAlNを緩衝層にする方法、又は液体GaターゲットによるPLD法とアンモニアの反応とを使う方法に限定される問題をブレイクスルーできる、更に、3) 単結晶性GaN薄膜の作製では、基板

はC。対称性を有する単結晶基板であればよいので、従来のサファイアに限定される問題もブレイクスルーできる、また、4) ガラス基板を用いて一軸配向性Ga₂N₃薄膜を作製できる、5) これらにより、種々の電子・光学物性を有するGa₂N₃を含むヘテロエピタキシャル薄膜及び一軸配向性薄膜及び同多層積層薄膜を作製できるので、Ga₂N₃に関わるオプトニクス及びエレクトロニクスにおける電子素子化が可能となる、という格別の効果が奏される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 固体ターゲットパルスレーザー蒸着 (STPLD) 成膜の一方法を示す概略図である。

【図2】 ω 掃引により測定したZnO (0002) X線回折線の半値幅 (FWHM) の酸素圧 (Ambient Pressure) と、基板温度 (Temperature) 依存性を示す。

【図3】 ZnO単層膜、Ga₂N₃単層膜、及びZnO/Ga₂N₃層積層膜の $\theta-2\theta$ 掃引により測定したX線回折

(Intensity) パターンと、各薄膜の(0002) X線回折線のロックアップカーブを示す。

【図4】 ZnO結晶薄膜、及びZnO/Ga₂N₃層膜について測定した反射型高速電子線回折 (RHEED) 像を示す。

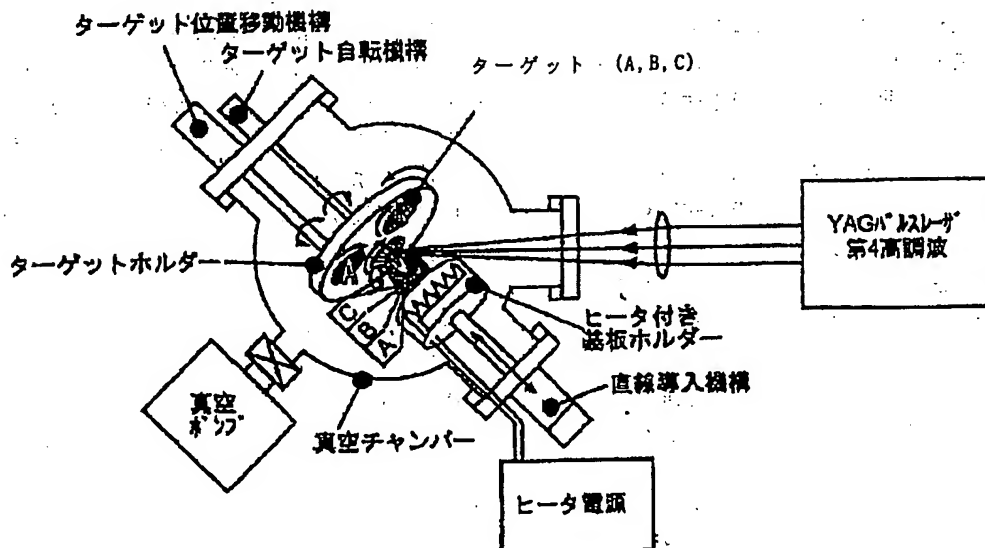
【図5】 STPLD法により、サファイア (0001) 面上に直接成膜したGa₂N₃の単層膜とZnOの単層膜、及びZnO緩衝層上に作製したZnO/Ga₂N₃層積層薄膜のSEM像を示す。

10 【図6】 ZnO薄膜と、その上にGa₂N₃を積層して作製したZnO/Ga₂N₃層薄膜のX線回折パターンを示す。

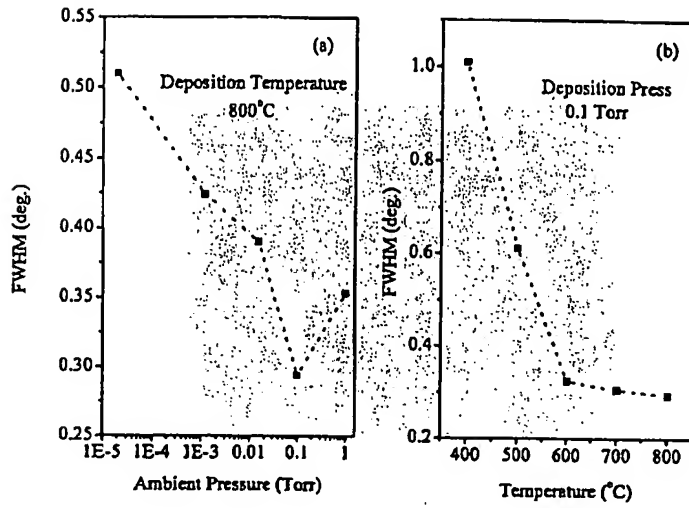
【図7】 ZnO薄膜と、その上にGa₂N₃を積層して作製したZnO/Ga₂N₃層薄膜の ω 掃引により測定した(0002) X線回折線のロックアップカーブを示す。

【図8】 ZnO薄膜と、その上にGa₂N₃を積層して作製したZnO/Ga₂N₃層薄膜の光吸収スペクトルを示す。

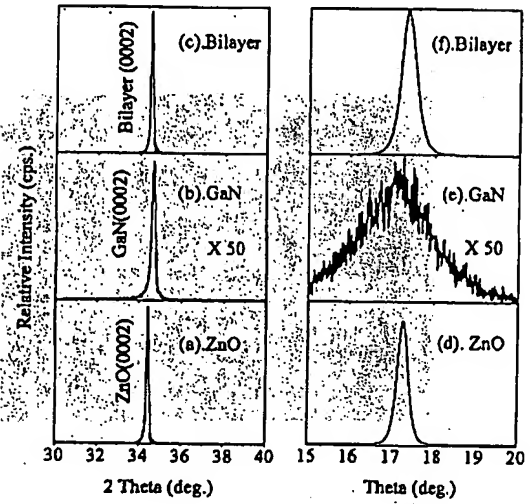
【図1】



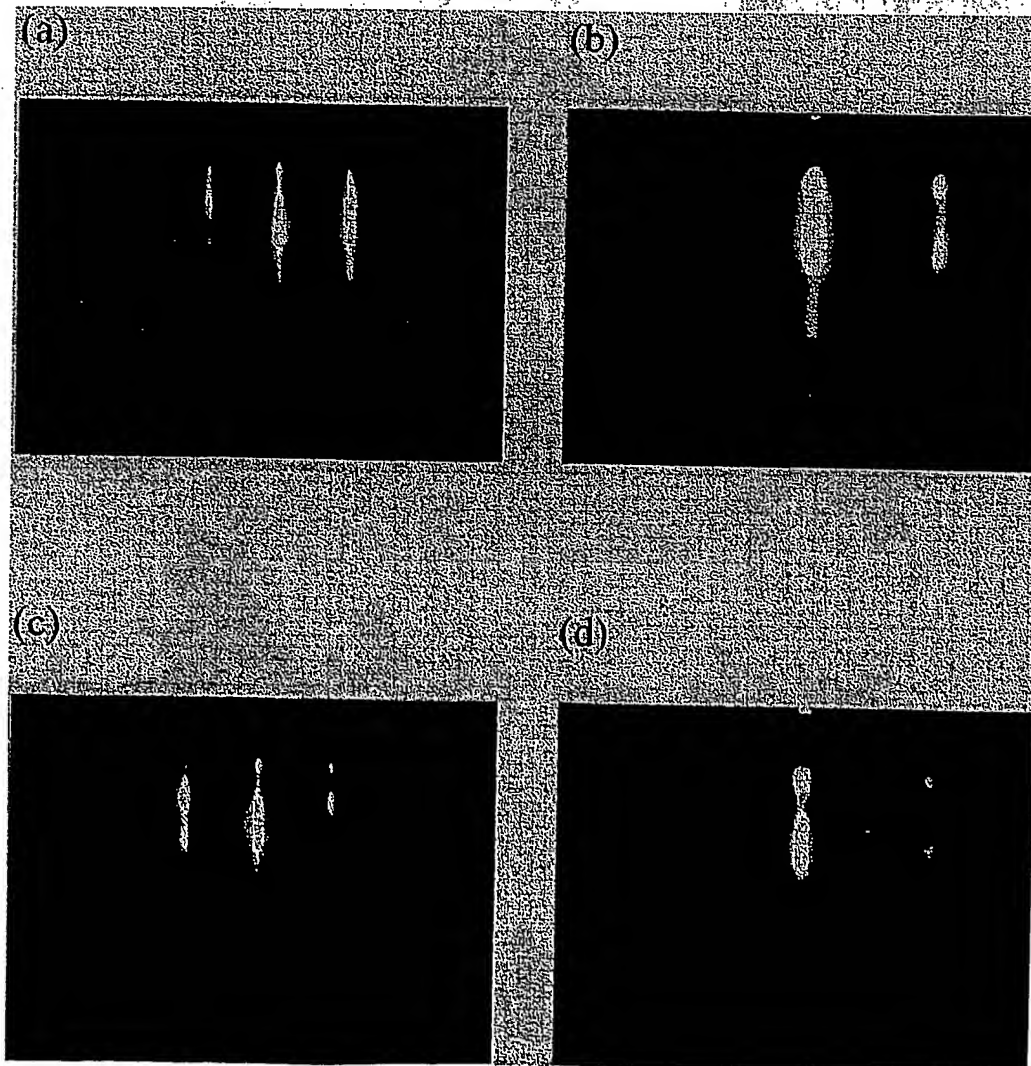
【図2】



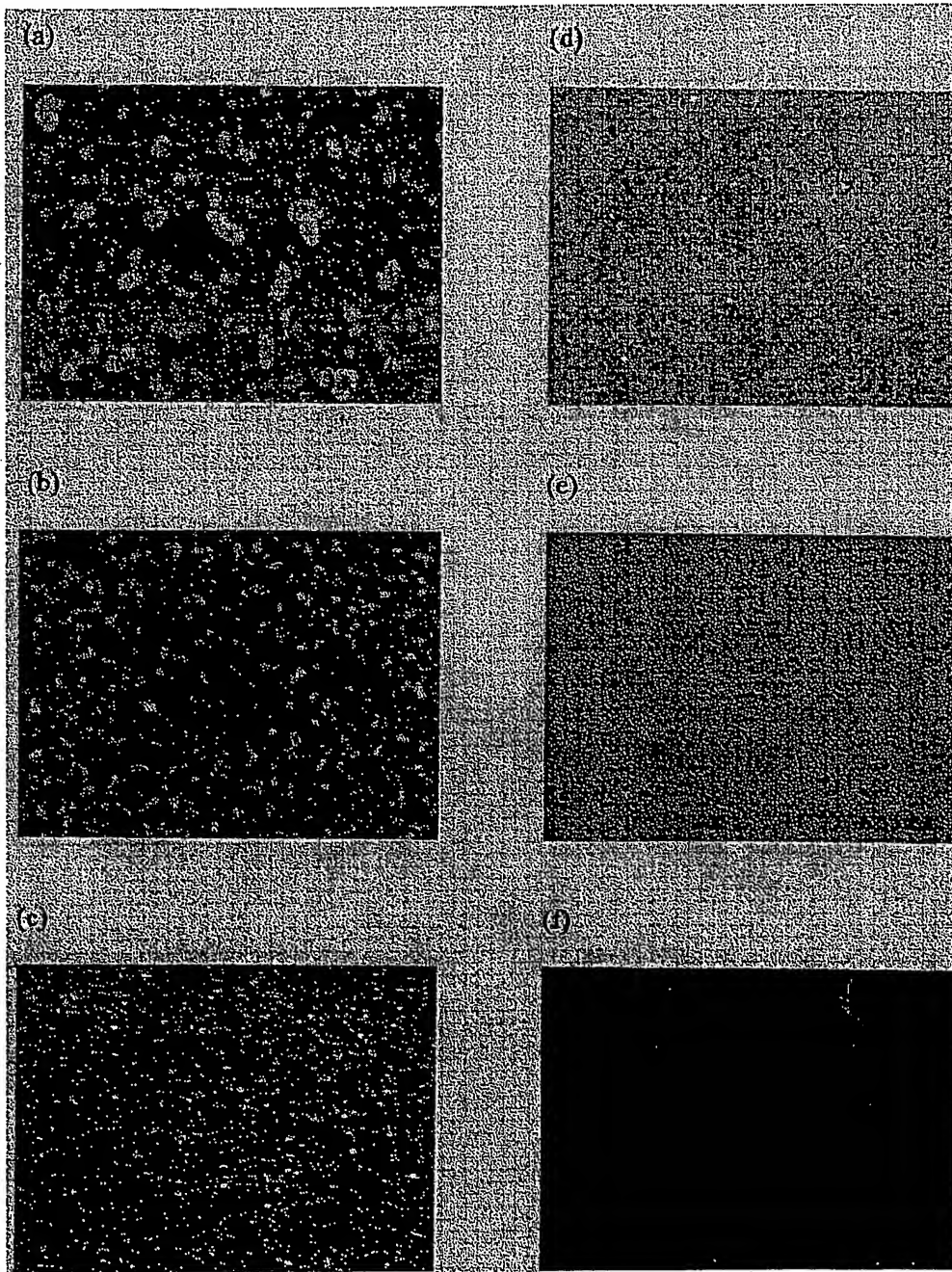
【図3】



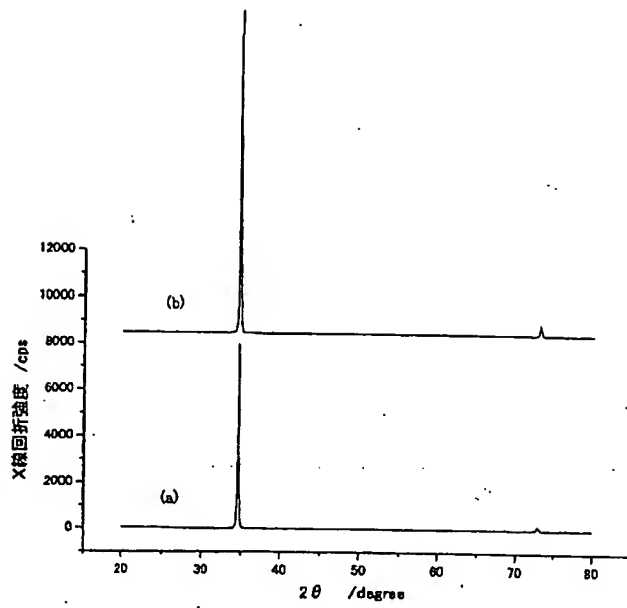
【図4】



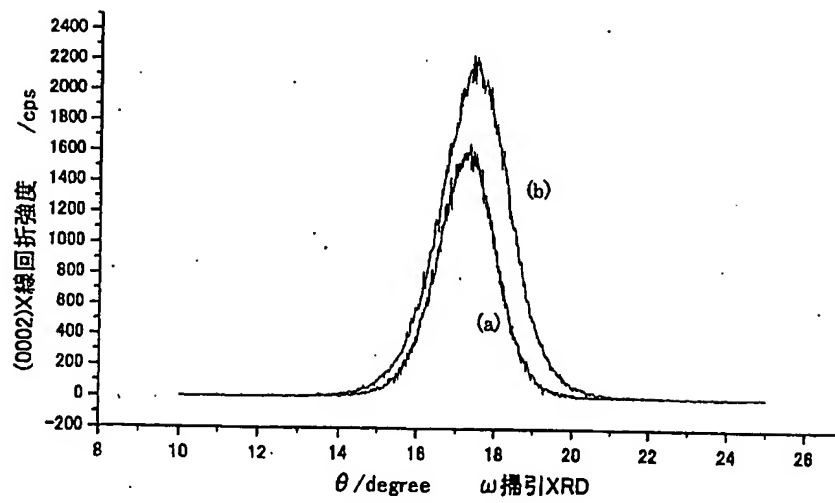
【図 5】



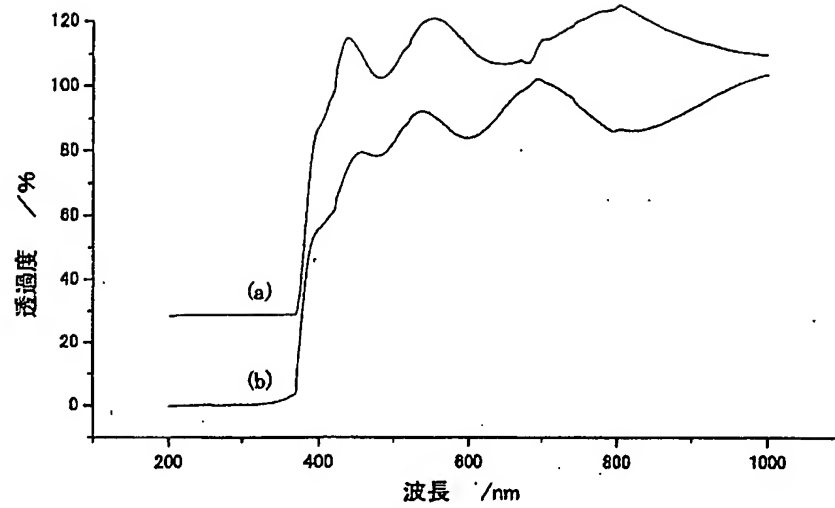
【図6】



【図7】



【図 8】



フロントページの続き

(72) 発明者 王 榮平

愛知県名古屋市中区大幸南2丁目2番地

アーバニア大幸南11-305

Fターム(参考) 4K029 AA04 AA09 BA49 BA58 BB02

BB07 BB09 BC07 BD00 CA02

CA04 DB20

5F045 AA18 AB14 AB22 AC15 AF04

AF09 BB08 BB20 CA10